

Фазовые переходы в твердых растворах (1 - x)BaTiO₃-xBaMg_{1/3}B_{2/3}O₃ (B = Nb, Ta)

© В.Г. Залесский, В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 19 июня 2006 г.)

Исследованы диэлектрические свойства керамических образцов твердых растворов ((1 - x)BaTiO₃-xBaMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ и (1 - x)BaTiO₃-xBaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃, x = 0–0.25) в частотном диапазоне от 10 Hz до 100 kHz и при температуре 77–450 К. Показано, что на фазовых (T - x)-диаграммах этих твердых растворов при x = 0.05 имеется мультифазная точка, в которой сходятся линии трех фазовых переходов BaTiO₃.

Работа выполнена при поддержке грантов НШ-2168.2003.2, НШ-5169.2006.2 и программы ОФН РАН.

PACS: 64.70.Kb, 77.84.Dy

1. Введение

Твердые растворы на основе BaTiO₃ (далее ВТ) начали изучать вскоре после открытия сегнетоэлектричества в чистом ВТ [1,2]. Такие исследования интересны по крайней мере по двум причинам. С одной стороны, интерес представляет выяснение фазовой диаграммы (T - x), где x — концентрация второго компонента. С другой стороны, некоторые из таких твердых растворов проявляют релаксорные свойства, что имеет и научный, и практический интерес.

Приведем некоторые основные результаты работ в этой области. Линии всех трех фазовых переходов BaTiO₃ (из кубической фазы O_h¹ в тетрагональную C_{4v}¹, из тетрагональной в орторомбическую C_{2v}¹⁴ и из орторомбической в тригональную C_{3v}⁵) в различных твердых растворах на основе ВТ ведут себя по-разному: либо сходятся, либо расходятся по мере возрастания x. Схождение линий фазовых переходов наблюдается в твердых растворах ВТ со вторыми компонентами SrTiO₃ [3], CoTiO₃ [4], BaZrO₃ [5,6], BaSnO₃ [2], KNbO₃ [2] и KTaO₃ [7]; такое схождение отсутствует в случае CaTiO₃ и PbTiO₃ [2]. Концентрация второго компонента x_{mph} (мультифазная точка), в которой сходятся три линии фазовых переходов, изменяется от x_{mph} = 0.03 для CoTiO₃ до 0.9 для SrTiO₃.

Таким образом, фазовые диаграммы для различных твердых растворов сильно различаются, и представляет интерес проведение для таких твердых растворов теоретических расчетов фазовых диаграмм в рамках теории фазовых переходов Ландау [8].

Некоторые твердые растворы на основе ВТ, как уже отмечалось, обладают свойствами, типичными для сегнетоэлектриков-релаксоров. Например, система BaTiO₃-BaZrO₃ при x ≥ 0.25 имеет следующие свойства: полуширина максимума диэлектрической проницаемости ΔT(ε_{1/2}) ≈ 100 К, величина максимума при 100 Hz ε_{max} = 1700, смещение температуры максимума в

интервале частот 100 Hz–100 kHz составляет ~ 12 К [5]. Другой твердый раствор BaTiO₃-KTaO₃ (по-видимому, первый бессвинцовый релаксор) при x = 0.1 имеет полуширину максимума диэлектрической проницаемости ΔT(ε_{1/2}) ≈ 200 К, величину максимума при 100 Hz ε_{max} = 3200, а смещение температуры максимума в интервале частот 100 Hz–1 MHz составляет 40 К [7].

Классическим релаксором является, как хорошо известно, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN). Релаксорное поведение этого материала обусловлено сложным замещением в B-подрешетке, а также, возможно, и сложной электронной структурой иона Pb²⁺. Возникает вопрос, нельзя ли получить ярко выраженное релаксорное поведение при таком же сложном B-замещении в твердом растворе на основе ВТ. С этой целью мы поставили задачу синтезировать твердые растворы BaTiO₃-BaMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (далее ВТ-BMN) и BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ (ВТ-BMT), изучить их диэлектрические свойства, построить фазовые диаграммы и выяснить, есть ли признаки релаксационного поведения.

Вторые компоненты указанных твердых растворов, BaMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ и BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃, являются неполярными диэлектриками. В упорядоченном состоянии они имеют тригональную симметрию D_{3d}³ (Z = 3), в неупорядоченном состоянии представляют собой кубические перовскиты O_h¹ [9]. Их диэлектрические проницаемости практически не зависят от температуры и равны 34 для BMN [10] и 25 для BMT [9]. Табличные значения параметра решетки в кубической неупорядоченной фазе составляют a_p = 4.083 Å для BMN и 4.0877 Å для BMT. При постоянной решетки кубического ВТ a_p = 4.007 Å получаем, что изменение параметра в рассматриваемых растворах не превышает 2%. Одинаковая симметрия при высоких температурах и близость параметров решетки позволяли надеяться на получение непрерывного ряда твердых растворов. Отметим, что непрерывный ряд твердых растворов существует для

систем $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ и $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ при изменении параметра решетки 2.5 и 5% соответственно.

В связи с релаксорными свойствами интересно отметить, что в BMN с вакансиями в А-подрешетке, $\text{Ba}_{1-2x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1+x}\text{O}_3$ (две вакансии Ba на один избыточный $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$), обнаружено, как утверждают авторы [10], диэлектрическое поведение, характерное для классического релаксора PMN. Однако в этой работе наблюдалась, по-видимому, диэлектрическая релаксация, обусловленная реориентацией диполей, связанных с вакансиями Ba^{2+} . При этом для энергии активации получено значение $U = 0.15 \text{ eV}$, а для частоты попыток — $\omega_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

2. Методика эксперимента

Керамические диски VT-BMN и VT-BMT были изготовлены по обычной керамической технологии путем химической реакции в твердой фазе. В качестве исходных реактивов использовались BaCO_3 , оксид титана TiO_2 , карбонат магния MgCO_3 , оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Получение твердых растворов проводилось в две стадии. Сначала синтезировались VT и соединения BMN и BMT, для получения которых использовались промежуточные соединения MgNb_2O_6 и MgTa_2O_6 для предотвращения образования фазы пирохлора [11]. Хорошо перемешанные мелкодисперсные смеси VT-BMN и VT-BMT обжигались в течение 50–70 часов при температуре 1100–1200°C. После повторного растирания твердые растворы прессовались под давлением 50 МПа и спекались в течение 1 часа при 1430–1460°C. Охлаждение от температуры синтеза до комнатной температуры проводилось примерно за 15 часов. При этом за первый час температура снижалась примерно на 500°C, а в последующие часы снижалась со скоростью от 200 до 50°C/h.

Полученная керамика обладала плотностью 93–97% от теоретического значения. Полнота образования MgNb_2O_6 , MgTa_2O_6 , BMN, BMT и исследуемых твердых растворов контролировалось методом рентгенодифракционного анализа с использованием $\text{CuK}\alpha$ - и $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Образцы BMN и BMT были кубическими, т.е. неупорядоченными, с постоянной решетки $a_p = 4.085$ и 4.088 \AA соответственно для BMN и BMT, что практически совпадает с литературными данными.

Диэлектрические измерения проводились на измерителе импеданса Goodwill LCR-819 при амплитуде измерительного напряжения 1 V, в диапазоне частот от 10 Hz до 100 kHz. Измерения проводились в режиме медленного охлаждения со скоростью 1 K/min в диапазоне температур 475–77 K. Образцы для диэлектрических измерений представляли собой диски диаметром 9 mm и толщиной 0.4 mm с электродами из вожженного серебра.

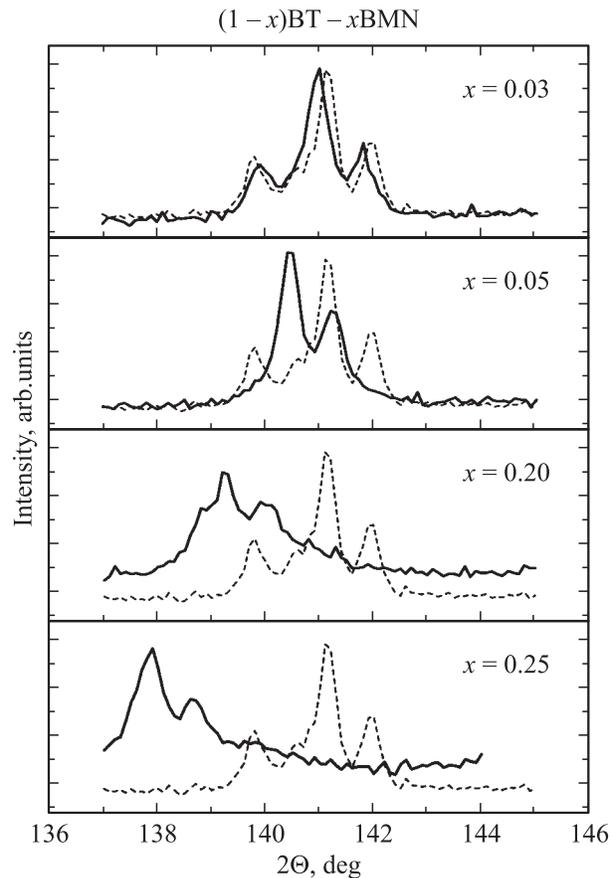


Рис. 1. Дифрактограммы при комнатной температуре твердых растворов $(1-x)\text{VT}-x\text{BMN}$, при $x = 0.03, 0.05$ (тетрагональная фаза) и $x = 0.2, 0.25$ (кубическая фаза). Для сравнения штриховыми линиями показаны рефлексы чистого VT в тетрагональной фазе.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре показали, что твердые растворы $(1-x)\text{VT}-x\text{BMN}$ и $(1-x)\text{VT}-x\text{BMT}$ при концентрации второго компонента $x \leq 0.05$ имеют тетрагональную фазу, а выше этой концентрации становятся кубическими. На рис. 1 приведены дифрактограммы $(1-x)\text{VT}-x\text{BMN}$, на которых видны изменения положений рефлексов при переходе из тетрагональной фазы в кубическую по мере увеличения концентрации x . При концентрациях $x > 0.1$ наблюдалась вторая фаза (или фазы), о чем свидетельствует плавный спад интенсивности справа от рефлекса на рис. 1. Параметр приведенной кубической решетки $a_p = \sqrt[3]{a^2c}$ (при $x < 0.05$) и параметр кубической решетки (при $x > 0.05$) линейно возрастают в зависимости от x , причем экспериментальная зависимость близка к закону Vegарда (рис. 2). Отметим, что и при $x(\text{BMN}) = 0.7$ параметр решетки следует той же линейной зависимости.

Изменения параметров решетки и температуры фазовых переходов в твердых растворах ВТ–BMN и ВТ–BMT

Вещество	$da_p/dx, \text{Å}$	$da/dx, \text{Å}$	$dc/dx, \text{Å}$	$dT_c/dx, \text{K}$	$dT_1/dx, \text{K}$	$dT_2/dx, \text{K}$
BMN	0.089	0.36	-0.49	-1950	335	2295
BMT	0.094	0.36	-0.54	-2030	272	2147

Примечание. a_p — параметр решетки приведенной ($x \leq 0.05$) и истинной ($x > 0.05$) кубической ячейки; a, c — параметры решетки тетрагональной фазы; T_c, T_1, T_2 — температуры фазовых переходов.

Данные о зависимости параметров решетки от концентрации приведены в Таблице.

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, $\epsilon'(T)$, при 1 kHz представлены на рис. 3. Для сравнения на каждом графике показана зависимость $\epsilon'(T)$ для чистого титаната бария. Видно, что при увеличении содержания BMN и BMT максимумы диэлектрической проницаемости при трех

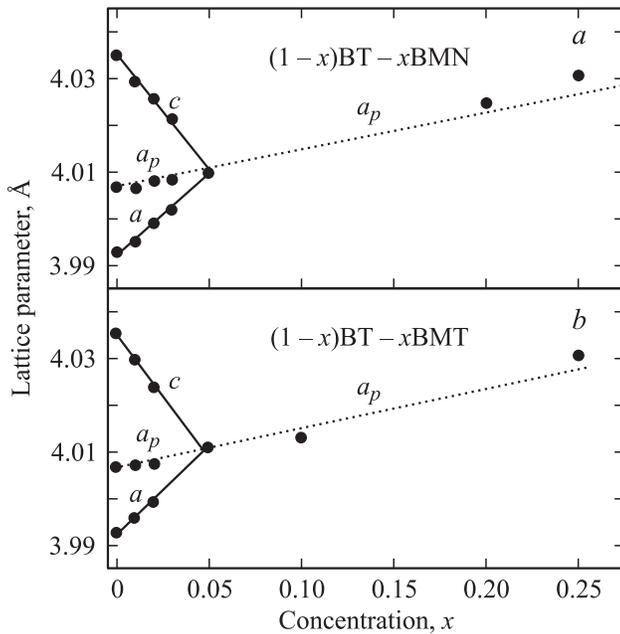


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров решетки a и c тетрагональной фазы и параметра $a_p = (a^2c)^{1/3}$ приведенной ($x \leq 0.05$) и истинной ($x > 0.05$) кубической ячеек для систем $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$ (a) и $(1-x)\text{BT}-x\text{BMT}$ (b) при комнатной температуре. Штрихом показана зависимость, соответствующая закону Вегарда.

фазовых переходах смещаются по температуре и размываются. Так, увеличение x приводит к снижению температуры максимума T_c при переходе из кубической фазы в тетрагональную. Что касается переходов из тетрагональной в орторомбическую и из орторомбической в тригональную фазу, то увеличение x приводит к возрастанию температур T_1 и T_2 соответствующих переходов. Данные о величинах dT_c/dx , dT_1/dx и dT_2/dx представлены в таблице.

На фазовой диаграмме ($T-x$) (рис. 4) видно, что линии трех фазовых переходов сходятся при концентрации $x_{\text{mph}} = 0.05$ и температуре $T_{\text{mph}} = 300 \text{ K}$ для системы $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$ и $T_{\text{mph}} = 292 \text{ K}$ для $(1-x)\text{BT}-x\text{BMT}$.

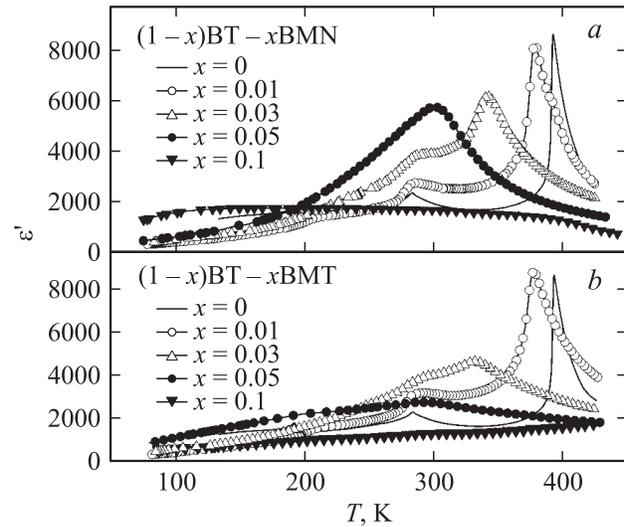


Рис. 3. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 1 kHz для $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$ (a) и $(1-x)\text{BT}-x\text{BMT}$ (b) при концентрациях $x = 0.01, 0.03, 0.05$ и 0.1.

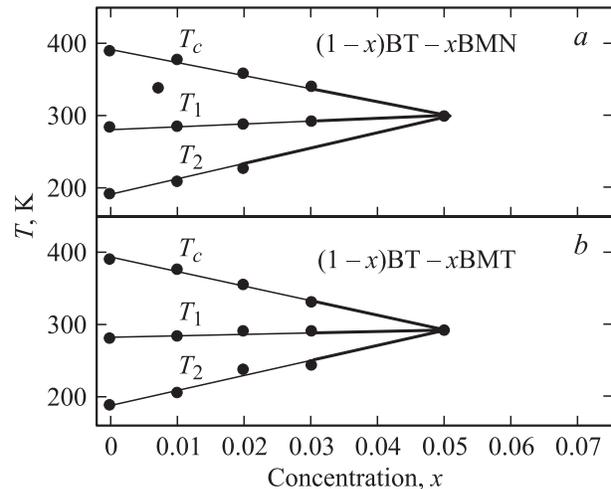


Рис. 4. Фазовые диаграммы для систем $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$ (a) и $(1-x)\text{BT}-x\text{BMT}$ (b).

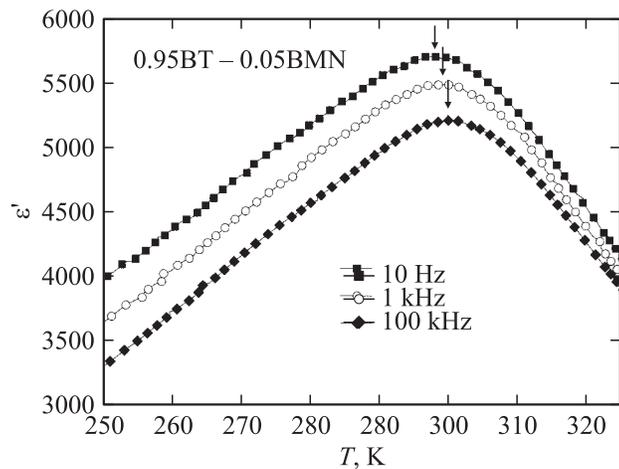


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ' в диапазоне частот от 10 Hz до 100 kHz для твердого раствора 0.95 BT–0.05 BMN.

Отметим, что для всех образцов диэлектрические измерения показали наличие остатков фазы BT. Об этом свидетельствовали небольшие максимумы ϵ' в области температур перехода, отвечающие чистому титанату бария. Величина этих максимумов по крайней мере на порядок меньше максимумов при T_c , T_1 и T_2 для изучаемых твердых растворов. На рис. 3 эти остаточные максимумы для удобства восприятия не показаны. Дополнительный обжиг образцов в течение 1 часа при 1340°C привел к уменьшению упомянутых максимумов примерно в 2 раза.

Диэлектрические измерения в образце состава $(1-x)\text{BT}-x\text{BMN}$ при $x = 0.05$ выявили смещение максимумов диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' в сторону высоких температур по мере увеличения частоты от 10 Hz до 100 kHz (рис. 5). Такое поведение, по-видимому, свидетельствует о зарождении релаксорного состояния в области мультифазной точки при комнатных температурах. Смещение максимума ϵ' составляет в измеренном диапазоне частот не более 3 K, что сравнимо с величиной сдвига для известного релаксора $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) [12] и значительно меньше сдвига, составляющего около 20 K в случае классического релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [1,12]. Отметим, что смещение максимумов ϵ'' по температуре при разных частотах оказывается примерно на порядок больше, чем смещение максимумов ϵ' . Для зависимости частоты ω от температуры для ϵ''_{max} соотношение Аррениуса не выполняется, и эксперимент отвечает соотношению Фогеля–Фульчера (Vogel–Fulcher)

$$\omega = \omega_0 \exp(U/k(T - T_F)).$$

Из-за размытых зависимостей $\epsilon''(T)$ определить параметры релаксации с большой точностью не удается. Примерные значения этих параметров составляют $T_F = (200-250)$ K, $U \approx 0.04$ eV, $\omega_0 \approx 10^8$ s $^{-1}$.

В обеих изученных системах при концентрации $x = 0.1$ обнаружены интересные диэлектрические свойства. В широком интервале температур, примерно от 80 до 400 K, диэлектрическая проницаемость ϵ' для BT–BMN на уровне $0.7\epsilon'_{\text{max}}$ практически не изменяется и составляет в максимуме $\epsilon'_{\text{max}}(200 \text{ K}) \approx 2000$ (рис. 3). При изменении частоты в исследованном диапазоне зависимость $\epsilon'(T)$ заметно не изменяется, лишь при самых низких частотах при высоких температурах наблюдается рост ϵ' , обусловленный, возможно, релаксацией Максвелла–Вагнера.

Практическое отсутствие температурной зависимости ϵ' в широком диапазоне температур может быть связано со спиноподобным распадом твердого раствора [13]. Известно, что, если свободная энергия двухфазной смеси становится при определенной температуре меньше, чем свободная энергия однофазного твердого раствора, происходит спиноподобный распад, и равновесное состояние твердого раствора оказывается двухфазным. Поскольку кинетика такого распада связана с диффузией, при недостаточной временной выдержке при данной температуре образец не успевает прийти в равновесие, и в результате при охлаждении от высокой температуры синтеза до комнатной температуры образец получается гетерофазным, состоящим из нескольких участков с разным составом твердого раствора. Диэлектрическая проницаемость такого образца может иметь вид, представленный на рис. 3 при $x = 0.1$. Поскольку показано, что спиноподобный распад возможен в твердых растворах $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ [14] (с чем, по-видимому, связаны некоторые особенности свойств этих твердых растворов [3]), не исключена возможность спиноподобного распада и в твердых растворах BT–BMN, BT–BMT.

Таким образом, проведенные исследования твердых растворов на основе BaTiO_3 со сложным замещением в B-подрешетке позволили построить фазовую ($T-x$)-диаграмму; при этом была обнаружена мультифазная точка схождения трех фазовых переходов и установлено релаксороподобное диэлектрическое поведение, а также обнаружено „гигантское плато“ в зависимости $\epsilon'(T)$, предположительно связанное со спиноподобным распадом твердого раствора.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о необходимости более детального исследования рассмотренных твердых растворов при различной термической обработке в процессе их синтеза (отжиг при разных температурах, закалка и т. д.).

Авторы благодарят В.В. Красовскую, В.А. Янковскую за приготовление образцов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.

- [2] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). [B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, N.Y. (1971)].
- [3] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **52**, 3151 (1996).
- [4] L. Benguigui, Y. Beaucamps. Phys. Rev. B **23**, 5866 (1981).
- [5] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. J. Phys. Cond. Matt. **16**, 963 (2004).
- [6] Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, A.S. Bhalla. J. Appl. Phys. **92**, 1489 (2002).
- [7] V. Lemanov, N. Zaitseva, E. Smirnova, P. Syrnikov. Ferroelectric Lett. **19**, 7 (1995).
- [8] V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Bakirov, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **73**, 104 116 (2006).
- [9] R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **75**, 4704 (1994).
- [10] S. Gupta, E. Furman, E. Colla, Z.Xu, D. Viehland. J. Appl. Phys. **88**, 2836 (2000).
- [11] L. Swartz, T.R. Shrout. Mat. Res. Bull. **17**, 1245 (1982).
- [12] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. Ferroelectrics **151**, 343 (1994).
- [13] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с. [A.G. Khachaturyan. Theory of Structural Transformation in Solids. Wiley, N.Y. (1983).]
- [14] D. Fuks, S. Dorfman, S. Piskunov, E.A. Kotomin. Phys. Rev. B **71**, 014 111 (2005).